

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

出 願 番 号

Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 0 9 8 9 8 5

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 0 9 8 9 8 5

出 願 人

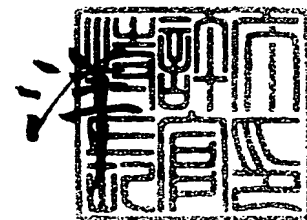
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【官 公 司】

付 出 願

【整理番号】

2205050165

【提出日】

平成16年 3月30日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】

井上 薫

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】

加藤 清美

【特許出願人】

【識別番号】

000005821

【氏名又は名称】

松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】

岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】

100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】

坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】

100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】

内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

011305

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9809938

【請求項 1】

正極、負極、及び、非水電解液を用いた非水電解液二次電池であり、前記正極または前記負極の少なくとも一方の表面に電氣的に絶縁性の無機物の粉体から構成される多孔質膜を有し、かつ、ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いたものであり、前記ポリオレフィン微多孔膜セパレータの樹脂比率を 0.40 以上 0.70 以下とし、かつ、前記ポリオレフィン微多孔膜セパレータの樹脂比率と前記多孔質膜の多孔度の関係が、 $-0.10 \leq (\text{ポリオレフィンセパレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度}) \leq 0.30$ としたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐短絡性および耐熱性などの安全性に優れた非水電解液二次電池であり、特にリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間にそれぞれの極板を電氣的に絶縁する役目をもつセパレータを配している。前記セパレータとしては主にポリオレフィン樹脂からなる微多孔膜が用いられている。

しかしながら、前記ポリオレフィン樹脂からなるセパレータは、その耐熱温度が120から160℃程度であり、電池が内部短絡した場合や釘のような鋭利な形状の突起物が電池を貫いた時に、セパレータの耐熱性が不十分なために電池が高温状態になるという課題を有していた。

そこで、上記の課題を解決する方法として、正極板もしくは負極板のいずれかの表面にアルミナなどの無機物の粉体と樹脂製結着剤からなる多孔膜質膜を形成する方法が提案されている。

【特許文献1】 特開平07-220759号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら特許文献1に代表されるような多孔質膜が形成された極板を用いて電池を作成した場合、電池の放電特性、特に、低温環境下や大電流放電時の放電特性が著しく低下するという課題が生じた。

【0004】

そこで、発明者らが鋭意検討した結果、多孔質膜の多孔度とセパレータの多孔度を向上させることで放電特性が改善できることが分かった。しかしながら、多孔質膜の多孔度とセパレータの多孔度を適切な範囲を超えて大きくした場合には、加熱試験や外部短絡試験でセパレータのシャットダウン特性が低下する。すなわち、シャットダウンしても抵抗が低い状態で電流が流れ続けて電池温度が上昇するるという課題に突き当たった。

【0005】

本発明は上記課題を解決するもので、多孔質膜の多孔度とセパレータの多孔度を最適に設計すること、すなわち、多孔質膜の多孔度とセパレータの樹脂比率を最適に設計することで、高い安全性と良好な放電特性を両立したリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の請求項に記載のリチウムイオン二次電池は、正極、負極、及び、非水電解液を用いた非水電解液二次電池であり、前記正極または前記負極の少なくとも一方の表面に電氣的に絶縁性の無機物の粉体から構成される多孔質膜を有し、かつ、ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いたものであり、前記ポリオレフィン微多孔膜セパレータの樹脂比率を0.40以上0.70以下とし、かつ、前記ポリオレフィン微多孔膜セパレータの樹脂比率と前記多孔質膜の多孔度の関係が、 $-0.10 \leq (\text{ポリオレフィンセパレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度}) \leq 0.30$ とした非水電解液二次電池である。

【0007】

以上のような構成とすることで、電池の温度が高くなった場合に、セパレータが熔融して多孔質膜の表面の空隙を埋めることで、電池の内部抵抗を増大させて電池をシャットダウンさせることができる。さらに、前述のシャットダウン機構は、多孔質膜とセパレータの接触面で二次元的に起こる作用であり、従来のセパレータ単独でのシャットダウン機構

とは明確に異なる。すなわち、セバレータ半膜の物口には、付いてのセバレータの膜厚が薄い場合には、溶融したセバレータが電極の隙間に流れ出してしまうシャットダウンが機能しないことがあるが、本発明によれば、セバレータの膜厚に関係なく、その膜厚が薄い場合に関しても優れたシャットダウン機能を有する。

#### 【発明の効果】

##### 【0008】

以上のように本発明によれば、内部短絡安全性を向上させる目的で、極板表面上に無機物の粉体からなる耐熱性の多孔質膜を形成してなるリチウムイオン二次電池において、優れた放電特性と加熱試験及び外部短絡試験においても高い安全性を有する電池を提供することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0009】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

##### 【0010】

本発明は、正極、負極、及び、非水電解液を用いた非水電解液二次電池であり、前記正極または前記負極の少なくとも一方の表面に電気的に絶縁性の無機物の粉体から構成される多孔質膜を有し、かつ、ポリオレフィン微多孔膜をセバレータとして用いたものであり、前記ポリオレフィン微多孔膜セバレータの樹脂比率を0.40以上0.70以下とし、かつ、前記ポリオレフィン微多孔膜セバレータの樹脂比率と前記多孔質膜の多孔度の関係が、 $-0.10 \leq (\text{ポリオレフィンセバレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度}) \leq 0.30$ としたところにある。

##### 【0011】

図1に、本発明の一実施の形態における正常時のセバレータと多孔質膜の関係を示す模式図を示し、図2にその異常高温時のセバレータと多孔質膜の関係を示す模式図を示す。

##### 【0012】

図1において、負極を構成する負極活物質1の上に絶縁性の無機物粉体3からなる多孔質膜2が形成され、その上にポリオレフィン微多孔膜セバレータ5が重ねられている。多孔質膜2には、空隙4があり、電解液を介して、リチウムイオンが容易に移動できるようになっている。

##### 【0013】

電池の温度が高くなり、セバレータ5が溶融すると、図2に示すように、空隙4の表面部分が、溶融したセバレータ5により埋められ、その結果、リチウムイオンの移動が阻害され、電池の内部抵抗が増大し、電池がシャットダウンされる。

##### 【0014】

このシャットダウン機構は、多孔質膜とセバレータの接触面で二次元的に起こる作用であり、従来のセバレータ単独でのシャットダウン機構とは明確に異なり、セバレータの膜厚に関係なく、その膜厚が薄い場合に関しても優れたシャットダウン機能を有する。

##### 【0015】

さらに、本発明の多孔質膜2について説明する。多孔質膜2は電池がなんらかの外的要因で内部短絡して発熱した場合においても、その多孔質膜2の有する耐熱性の機能で電池の発熱を防止して安全に保つことができる。

##### 【0016】

したがって、多孔質膜2を構成している粉体3としては、電気的に絶縁性の無機物であり、かつ、250℃以上の耐熱性が必要であり、また、リチウムイオン二次電池の電位窓内で電気化学的に安定である必要がある。これらの条件を満たすものとしては無機酸化物が好ましく、なかでも、アルミナやシリカ、ジルコニア、チタニアといった材料がより望ましい。さらに、前記無機物材料の物性としては、かさ密度（タップ密度）が0.2以上0.8 g/cm<sup>3</sup>以下であることが望ましく、これにより放電特性の良好な多孔度の高い多孔質膜2を得ることができる。さらに、粉体3の形状や粒子径は特に限定するものではないが、例えば、粒子径に関しては小さい方がかさ密度が低くなり望ましい。さらには、

吸粒の一次粒が乗っかかり、一次粒間に隙間を多く形成した一次粒形状を有する粒子がより望ましい。

#### 【0017】

また、多孔質膜2に占める樹脂製ポリマー結着剤の添加量としては、無機物粉体の10重量部に対して1重量部以上20重量部以下であることが望ましい。結着剤の添加量が20重量部を超える場合には、多孔質膜2の孔が結着剤で塞がれてしまい放電特性が低下する問題があり、結着剤の添加量が1重量部未満の場合には、多孔質膜2と極板との密着性が低下することにより、多孔質膜2の脱落が問題となる。

#### 【0018】

さらに、樹脂製ポリマー結着剤としては、その融点または熱分解分解温度が250℃未満でないことがより好ましい。これは、内部短絡が発生した箇所が高熱になってもより熱的に安定であるためである。しかしながら、本発明は樹脂製ポリマー結着剤の耐熱性に大きく限定されるものではない。これは、耐熱性の高い無機物を用いて多孔質膜を形成しているためである。従って、樹脂製ポリマー結着剤としてはSBRやPTFE、PVdF、及び、SBRのアクリル酸変性体などを用いることができる。

#### 【0019】

以上で記述した多孔質膜2は正極もしくは負極のいずれかに接着または一体化形成されていることが好ましい。

#### 【0020】

次いで、本発明のセパレータ5について説明する。セパレータ5は200℃以下で融点をもつ樹脂製の材料が望ましい。なかでも、ポリエチレンやポリプロピレンもしくはポリエチレンとポリプロピレンの混合物や共重合体などがより好ましい。これは、電池が外部短絡した場合に、セパレータ5が溶融することで電池の抵抗が高くなり短絡電流が小さくなることで電池が発熱して高温になることを防ぐことができるからである。

#### 【0021】

次いで、本発明の多孔質膜2の多孔度とセパレータ5の樹脂比率に関して説明する。

#### 【0022】

多孔質膜2の多孔度は以下の方法で求めた。無機物の粉体と樹脂バインダー及び溶媒からなる多孔質膜の前駆体ペーストを金属箔上に塗布及び乾燥して得られた試料を任意の面積に切り取り、金属箔を除いた多孔質膜の部分の厚みと重量を測定し、多孔質膜の見かけの体積密度を求める。次いで、無機物粉体及び樹脂バインダーの真比重を用いて、多孔質膜の見かけ体積に対する多孔質膜内部の空隙体積の割合を求めて多孔質膜の多孔度とした。

#### 【0023】

そして、セパレータ5の樹脂比率は、セパレータの厚みと重量を測定して見かけの体積を算出し、セパレータの真比重を用いて、セパレータの見かけ体積に対する樹脂分の体積比率を求めて樹脂比率とした。

#### 【0024】

本発明はポリオレフィン微多孔膜セパレータ5の樹脂比率を0.40以上0.70以下とし、かつ、ポリオレフィン微多孔膜セパレータ5の樹脂比率と多孔質膜2の多孔度の関係が、 $-0.10 \leq (\text{ポリオレフィンセパレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度}) \leq 0.30$ とすることが好ましい。これは、 $(\text{ポリオレフィンセパレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度})$ が0.30を超える場合には、電池の低温放電特性や大電流での放電特性が低下するためである。また、 $(\text{ポリオレフィンセパレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度})$ が-0.10未満の場合にはシャットダウン特性が低下する。これは、セパレータ5が溶融しても、多孔質膜2の表面の空隙4を埋めきれない状態となるために、シャットダウン抵抗が小さくなり、電流が流れ続けて電池温度が上昇するからである。

#### 【0025】

従って、良好な放電特性と安全性を備えるためには、ポリオレフィン微多孔膜セパレータ5の樹脂比率を0.40以上0.70以下とし、かつ、ポリオレフィン微多孔膜セパレ

—（樹脂比率）×（多孔質膜の多孔度） $\leq 0.30$ とすることが好ましい。

#### 【0026】

本発明で用いることができる負極は、少なくとも負極活物質1と結着剤を含む。負極活物質1としては、各種天然黒鉛、各種人造黒鉛、シリコン含有複合材料、各種合金材料を用いることができる。結着剤としては、スチレン単位およびブタジエン単位含むゴム性状高分子が用いられる。例えばスチレン—ブタジエン共重合体（SBR）、SBRのアクリル酸変性体などを用いることができるが、これらに限定されない。また、負極合剤ペースト化で水溶性高分子からなる増粘剤と併用するが、水溶性高分子としては、セルロース系樹脂が好ましく、特にカルボキシメチルセルロース（CMC）が好ましい。結着剤と増粘剤の添加量は、負極活物質100重量部あたりの結着剤が0.1～5重量部、増粘剤が0.1～5重量部であることが好ましい。

#### 【0027】

本発明で用いることができる正極は、少なくとも正極活物質と結着剤と導電剤を含む。正極活物質としては、遷移金属複合酸化物を挙げることができる。遷移金属複合酸化物としては、コバルト酸リチウム、コバルト酸リチウムの各種元素置換体、ニッケル酸リチウム、ニッケル酸リチウムの各種元素置換体、マンガン酸リチウム、マンガン酸リチウムの各種元素置換体などが好ましい。前記各種元素置換体の置換元素としては、アルミニウム、マグネシウム、コバルト、ニッケルおよびマンガンのなどがあげられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いて良い。結着剤としては、特に限定されず、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、変性アクリロニトリルゴム粒子（日本ゼオン（株）製のBM-500Bなど）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などを用いることができる。PTFEやBM-500Bは、正極合剤層の原料ペーストの増粘剤となるCMC、ポリエチレンオキシド（PEO）、変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン（株）製BM-720Hなど）などと組み合わせ用いることが好ましい。PVDFは、単独で結着剤と増粘剤の双方の機能を有する。導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、各種黒鉛などを用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いて良い。

#### 【0028】

本発明で用いることができる電解液には、非水溶媒に $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などの各種リチウム塩を溶質として溶解したものをを用いることができる。非水溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）などを用いることが好ましいが、これらに限定されない。非水溶媒は、1種を単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせ用いることが好ましい。また、正極および／または負極活物質表面に、良好な皮膜を形成させ、過充電時の安定性等を確保するために、ビニレンカーボネート（VC）、シクロヘキシルベンゼン（CHB）、または、VCやCHBの誘導体などを用いることもできる。

#### 【実施例1】

#### 【0029】

##### （実施例）

コバルト酸リチウム3kgを、呉羽化学（株）製PVDF#1320（固形分12重量%のN-メチルピロリドン（NMP）溶液）1kg、アセチレンブラック90gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、正極ペーストを作製した。このペーストを15 $\mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔の両面に塗布乾燥し、総厚が160 $\mu\text{m}$ となるように圧延した後、幅60mm、長さ500mmの寸法に裁断及びリード取り付け加工を施し正極板を得た。

#### 【0030】

人造黒鉛2kgを、日本ゼオン（株）製スチレンブタジエンラバー結着剤BM-400B（固形分40重量%）75g、カルボキシメチルセルロース（CMC）30gおよび適

星の小さなものに双腕式練合機にて攪拌し、負極ハーベドを10  $\mu$ m厚の銅箔の両面に塗布乾燥し、総厚が180  $\mu$ mとなるように圧延し、負極リールを得た。

#### 【0031】

次いで、アルミナ粉末で、そのかさ密度（タップ密度）が0.08、0.2、0.6、0.9、1.2、1.5、1.7 g/ccの粉末をそれぞれ用いて、前記アルミナ粉末の950 gを、日本ゼオン（株）製ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤BM-720H（固形分8重量%）625 gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、多孔質膜ペーストを作製した。これらのペーストを上記の負極リールの両面に厚さ5  $\mu$ mとなるように塗布乾燥した後に、幅62 mm、長さ570 mmの寸法に裁断及びリード取り付け加工を施し、多孔質膜の多孔度が0.30、0.35、0.40、0.45、0.55、0.60、0.65の負極板をそれぞれ得た。

#### 【0032】

セバレータには、ポリプロピレン微多孔膜（膜厚16  $\mu$ m）で、その樹脂比率が、0.40、0.45、0.55、0.60、0.65、0.70のものをを用いた。

#### 【0033】

上記で得た負極とセバレータの組み合わせが、（セバレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度）の値で－0.10以上0.30以下となるように組み合わせたものを、上記の正極とともに巻回し、巻回したものを、直径18 mm、高さ67 mmの円筒形の電池ケースにケースに挿入、封口板の溶接等の加工を施した後に、電解液として1.0 M-LiPF<sub>6</sub>/EC+EMC（体積比1：3）を用い、前記電解液を5.5 g注入して封口加工を施して、直径18 mm、高さ65 mmの円筒型電池を作製した。この電池の設計容量は、2000 mAhである。これを実施例とする。

（比較例）

アルミナ粉末で、そのかさ密度（タップ密度）が0.08、0.2、0.6、1.5、1.7 g/ccの粉末をそれぞれ用いて、前記アルミナ粉末の950 gを、日本ゼオン（株）製ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤BM-720H（固形分8重量%）625 gおよび適量のNMPとともに双腕式練合機にて攪拌し、多孔質膜ペーストを作製した。このペーストを実施例と同様の方法で作製した負極リールの両面に厚さ5  $\mu$ mとなるように塗布乾燥した後に、幅62 mm、長さ570 mmの寸法に裁断及びリード取り付け加工を施し、多孔質膜の多孔度が0.30、0.35、0.55、0.60、0.65の負極板をそれぞれ得た。

#### 【0034】

セバレータには、ポリプロピレン微多孔膜（膜厚16  $\mu$ m）で、その樹脂比率が、0.40、0.45、0.65、0.70のものをを用いた。

#### 【0035】

上記で得た負極とセバレータの組み合わせが、（セバレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度）の値で0.35以上となる組み合わせのもの、及び、－0.15以下となる組み合わせのものをそれぞれ組み合わせ、実施例と同様の方法で比較例の電池を作製した。

#### 【0036】

以上の実施例及び比較例の電池は以下に示す方法で特性評価を行なった。

（低温放電試験）

低温放電試験は以下の方法で行なった。電池の充電を、環境温度20℃にて、充電電圧4.2 V、充電最大電流1400 mAの条件で2時間定電圧充電した後に、20℃の環境温度で、放電電流2000 mA、放電終止電圧3.0 Vの定電流放電を行い20℃の放電容量を測定した。次いで、放電後の電池を上記と同様の方法で再度充電をした後に、充電後の電池を環境温度－10℃で6時間冷却し、放電電流2000 mA、放電終止電圧3.0 Vの定電流放電を行い－10℃の放電容量を測定した。20℃の放電容量に対する－10℃の放電容量の比率を求めて、その比率を－10℃放電維持率とした。

（シャットダウン試験）



環境温度を20℃にして、充電電圧4.2V、充電吸入電流1400mAの条件で2時間充電電圧充電した電池を用いて、恒温槽中で恒温槽の温度を上昇させながら開回路状態で電池のACインピーダンスを測定して、電池がシャットダウンした時の電池の内部抵抗を測定した。

【0037】

以下に検討結果を説明する。表1に実施例及び比較例の電池のセパレータ樹脂比率と多孔質膜の多孔度の関係、（セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度）の値を示した。

【0038】

【表1】

		多孔質膜の多孔度／－						
		0.30	0.35	0.40	0.45	0.55	0.60	0.65
セパレータ 樹脂比率／－	0.70	0.40	0.35	0.30	0.25	0.15	0.10	0.05
	0.65	0.35	0.30	0.25	0.20	0.10	0.05	0.00
	0.60	0.30	0.25	0.20	0.15	0.05	0.00	－0.05
	0.55	0.25	0.20	0.15	0.10	0.00	－0.05	－0.10
	0.45	0.15	0.10	0.05	0.00	－0.10	－0.15	－0.20
	0.40	0.10	0.05	0.00	－0.05	－0.15	－0.20	－0.25

表1に示すように、（セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度）の値が－0.10以上0.30以下の範囲にあるものが本発明の電池に該当し、－0.15以下もしくは0.35以上の範囲にあるものが比較例の電池である。

【0039】

次いで、これらの電池の低温放電特性の評価結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

		多孔質膜の多孔度／－						
		0.30	0.35	0.40	0.45	0.55	0.60	0.65
セパレータ 樹脂比率／－	0.70	45	55	65	75	83	85	89
	0.65	53	69	75	80	88	90	94
	0.60	61	78	84	87	91	94	94
	0.55	70	79	85	88	92	94	95
	0.45	76	82	88	91	94	95	96
	0.40	78	83	89	92	95	95	96

表2に示すように、実施例の電池のうち、（セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度）の値が0.35以上の電池で、－10℃放電維持率が60%以下と著しく低下していることが分かる。従って、セパレータの樹脂比率と多孔質膜の多孔度の関係が、（セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度） $\leq 0.30$ とすることで優れた低温放電特性の電池を得ることができることが分かる。

【0041】

次いで、電池のシャットダウン特性を評価した結果を表3に示す。

【表 3】

		多孔質膜の多孔度／－						
		0.30	0.35	0.40	0.45	0.55	0.60	0.65
セパレータ 樹脂比率／－	0.70	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
	0.65	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
	0.60	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
	0.55	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
	0.45	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
	0.40	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$

表 3 に示すように、実施例の電池のうち、セパレータの樹脂比率と多孔質膜の多孔度の関係が、（セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度）の値が－0.15 以下の場合には、電池がシャットダウンした場合においてもその抵抗値が  $10^{-3} \Omega$  以下の低い抵抗値を示した。それに対して、（セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度） $\geq$ －0.10 とした場合には、 $10^{-5} \Omega$  以上の抵抗であり良好なシャットダウン特性を示した。

## 【 0 0 4 3 】

以上より、セパレータの樹脂比率と多孔質膜の多孔度の関係を、 $-0.10 \leq$ （セパレータの樹脂比率）－（多孔質膜の多孔度） $\leq 0.30$  とすることで、優れた低温放電特性であり、かつ、シャットダウン特性の良好な安全性の優れた電池を得ることができるとが明確になった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 0 4 4 】

本発明のリチウムイオン二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 4 5 】

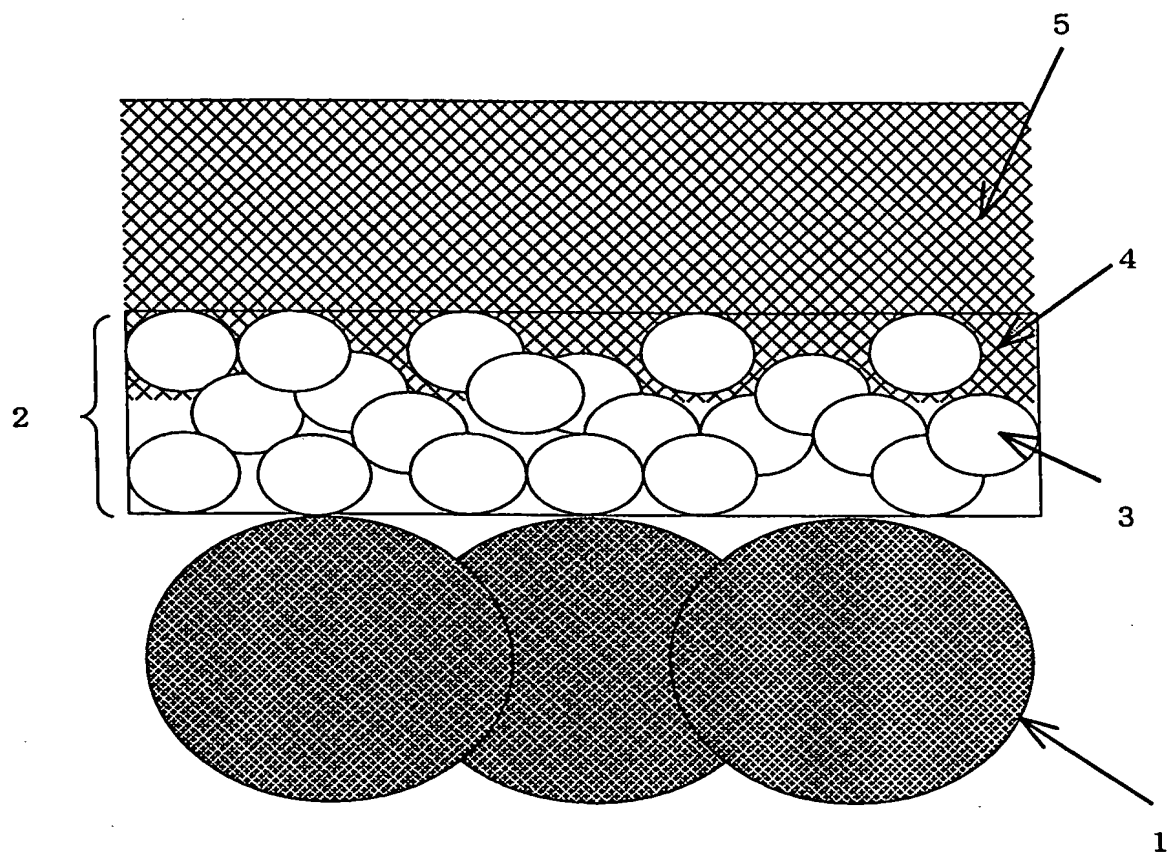
【図 1】 本発明の一実施の形態における正常時のセパレータと多孔質膜の関係を示す模式図

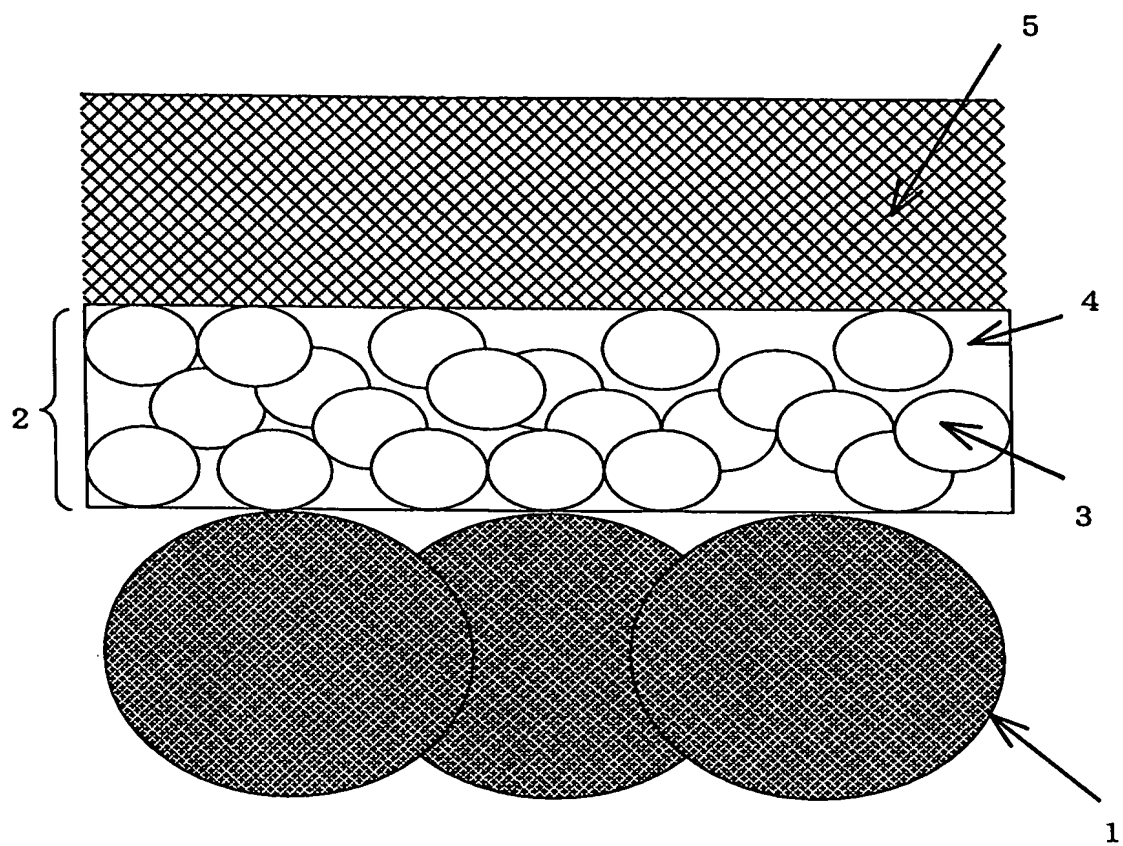
【図 2】 本発明の一実施の形態における異常高温時のセパレータと多孔質膜の関係を示す模式図

## 【符号の説明】

## 【 0 0 4 6 】

- 1 負極活物質
- 2 多孔質膜
- 3 粉体
- 4 空隙
- 5 セパレータ





【要約】

【課題】 安全性を向上させる目的で極板上に耐熱性の多孔質膜を形成したリチウムイオン二次電池において、放電特性が低下するという課題を有していた。

【解決手段】 正極、負極、及び、非水電解液を用いた非水電解液二次電池であり、前記正極または前記負極の少なくとも一方の表面に電氣的に絶縁性の無機物の粉体から構成される多孔質膜を有し、かつ、ポリオレフィン微多孔膜をセパレータとして用いたものであり、前記ポリオレフィン微多孔膜セパレータの樹脂比率を0.40以上0.70以下とし、かつ、前記ポリオレフィン微多孔膜セパレータの樹脂比率と前記多孔質膜の多孔度の関係が、 $-0.10 \leq (\text{ポリオレフィンセパレータの樹脂比率}) - (\text{多孔質膜の多孔度}) \leq 0.30$ としたことを特徴とする非水電解液二次電池。

【選択図】 図1

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005158

International filing date: 22 March 2005 (22.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-098985  
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**